

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-239909

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl.

B32B 27/00
B32B 1/02
B32B 27/32
B32B 27/36
B32B 27/36
B65D 1/09
B65D 81/24

(21)Application number : 08-052920

(71)Applicant : KISHIMOTO AKIRA

(22)Date of filing : 11.03.1996

(72)Inventor : KOYAMA MASAYASU
OTSUKA YOSHIKI

(54) MULTILAYER PLASTIC CONTAINER WITH GOOD PRESERVATIVE PROPERTY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer plastic container which has good oxygen-barrier and oxygen-absorption properties, prevents the adsorption of contained flavor on an inner wall and the migration of a coloring matter, etc., to the inner wall, and can be sterilized at a high temperature.

SOLUTION: A container is composed of (A) the layer of thermoplastic resin selected from a thermoplastic resin comprising carbonate repeating units, a thermoplastic resin comprising carboxylate repeating units, a thermoplastic resin obtained by the polymerization of a monomer having cyclic olefin structure, and a thermoplastic resin of the copolymer of a monomer having cyclic olefin structure and α -olefin, (B) a layer of polyolefin having water absorption of 0.5% or less, (C) a layer of a resin composition in which a gas barrier resin having an oxygen permeability coefficient of 10-12cc.cm².sec.cmHg or less and water adsorption of 0.5% or more is incorporated with an oxygen absorbent, and (D) a layer of polyolefin having water absorption of 0.5% or less.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Lamination from a container internal surface to an outside surface is (A).

Thermoplastics which comprises a carbonic ester repeating unit, Thermoplastics which comprises a carboxylate repeating unit, A layer of at least one sort of thermoplastics chosen from thermoplastics which consists of a copolymer of a monomer and alpha olefin which have thermoplastics and cyclic olefin structure which were acquired by the polymerization of a monomer which has cyclic olefin structure, 0.5% or less of olefin system resin at least (B) A 10-micrometer-thick layer, [water absorption measured by ASTM D570] 20 ** and an oxygen permeability coefficient in 0%RH by below $10^{-12} \text{ cc-cm}^2 \text{ and sec-cmHg}$ (C) And a layer of a resin composition which blended an oxygen absorbent with gas barrier nature resin whose amount of water adsorption in 20 ** and 100%RH is 0.5% or more, And (D) A multilayer plastic container excellent in preservability, wherein water absorption measured by ASTM D570 comprises a layered product which comprises 0.5% or less of olefin system resin layer.

[Claim 2] The multilayer plastic container according to claim 1 in which said thermoplastic resin layer (A) consists of polycarbonate resin.

[Claim 3] The multilayer plastic container according to claim 1 in which said thermoplastic resin layer (A) consists of polyethylene terephthalate resin.

[Claim 4] The multilayer plastic container according to claim 1 which consists of thermoplastics which consists of a copolymer of thermoplastics thru/or an alicycle fellows olefin, and alpha olefin in which said thermoplastic resin layer (A) consists of an alicycle fellows olefin polymer.

[Claim 5] The multilayer plastic container according to claim 1 which consists of polyolefin resin which has said olefin system resin layer (B) in the range of 0.94 or less density, and a melt flow rate of 0.1 thru/or 25g / 10min.

[Claim 6] The multilayer plastic container according to claim 5 in which said resin layer (B) is polypropylene.

[Claim 7] The multilayer plastic container according to claim 1 whose oxygen absorbent a resinous principle of said oxygen absorbent combination gas barrier nature resin layer (C) is an ethylene vinyl alcohol copolymer, and is reducing iron powder with a mean particle diameter of 50 micrometers or less.

[Claim 8] Lamination from a container internal surface to an outside surface is (A).

Thermoplastics which comprises a carbonic ester repeating unit, Thermoplastics which comprises a carboxylate repeating unit, A layer of at least one sort of thermoplastics chosen from thermoplastics which consists of a copolymer of a monomer and alpha olefin which have thermoplastics and cyclic olefin structure which were acquired by the polymerization of a monomer which has cyclic olefin structure, 0.5% or less of olefin system resin at least (B) A 10-micrometer-thick layer, [water absorption measured by ASTM D570] (C-1) A layer of a thermoplastic resin composition which blended an oxygen absorbent, 20 ** and an oxygen permeability coefficient in 0%RH by below $10^{-12} \text{ cc-cm}^2 \text{ and sec-cmHg}$ (C-2) And a layer of gas barrier nature resin whose amount of water adsorption in 20 ** and 100%RH is 0.5% or more, And (D) A multilayer plastic container excellent in preservability, wherein water absorption measured by ASTM D570 comprises a layered product which comprises 0.5% or less of olefin system resin

layer.

[Claim 9]The multilayer plastic container according to claim 8 in which said thermoplastic resin layer (A) consists of polycarbonate resin.

[Claim 10]The multilayer plastic container according to claim 8 in which said thermoplastic resin layer (A) consists of polyethylene terephthalate resin.

[Claim 11]The multilayer plastic container according to claim 8 which consists of thermoplastics which consists of a copolymer of thermoplastics thru/or an alicycle fellows olefin, and alpha olefin in which said thermoplastic resin layer (A) consists of an alicycle fellows olefin polymer.

[Claim 12]The multilayer plastic container according to claim 8 which consists of polyolefin resin which has said olefin system resin layer (B) in the range of 0.94 or less density, and a melt flow rate of 0.1 thru/or 25g / 10min.

[Claim 13]The multilayer plastic container according to claim 12 in which said resin layer (B) is polypropylene.

[Claim 14]The multilayer plastic container according to claim 8 which is a layer which consists of a resin composition in which a layer (C-1) of a thermoplastic resin composition which blended said oxygen absorbent blended an oxygen absorbent with olefin system resin.

[Claim 15]The multilayer plastic container according to claim 14 which are olefin system resin in which olefin system resin of the aforementioned (C-1) layer constitutes the aforementioned (B) layer, and resin of the same kind.

[Claim 16]The multilayer plastic container according to claim 8 which is a layer which consists of a resin composition in which the aforementioned (C-1) layer blended an oxygen absorbent with mixed material of olefin system resin and an absorptivity substance.

[Claim 17]An oxygen permeability coefficient in 20 ** and 0%RH is below $10^{-12} \frac{\text{cc-cm}^2}{\text{sec-cmHg}}$, and the aforementioned (C-1) layer to gas-barrier-property thermoplastics 20 ** and whose amount of water absorption in 100%RH are 0.5% or more an oxygen absorbent. The multilayer plastic container according to claim 8 which is a layer which consists of a blended resin composition.

[Claim 18]The multilayer plastic container according to claim 7 in which an oxygen absorbent blended with said oxygen absorbent compounded resin constituent (C-1) is reduced iron powder with a mean particle diameter of 50 micrometers or less, and a gas barrier nature resin layer (C-2) consists of ethylene vinyl alcohol copolymers.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]More this invention about the multilayer plastic container excellent in contents preservability in details. Excel in the interception nature of the oxygen penetration from a container outer side, and the absorptivity of the oxygen which remains inside a container, and. The shift to container walls of a color, such as adsorption to the container wall of the flavor of restoration contents and coloring matter of contents, is prevented, and it excels in a heatproof and hot water resistance, and is related with the possible multilayer plastic container of pasteurization.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, as a preservation container using a plastic, many things which laminated polyolefines, such as polypropylene and polyethylene, on the both sides are used, using an ethylene vinyl alcohol copolymer and a vinylidene chloride copolymer as a gas barrier layer.

[0003]However, the container with which polyolefin resin was used for the innermost layer in contact with restoration contents, The inconvenience of the polyolefine of this innermost layer resin adsorbing the flavor of contents, the odor component of a resin layer shifting to contents, and also the coloring matter of contents shifting to this layer was produced, and the container which comprises innermost layers other than polyolefine was called for.

[0004]The means for avoiding such inconvenience is also proposed partly, for example, already in a JP,5-077865,A gazette. The container which becomes this from polypropylene, an ethylene vinyl alcohol copolymer, and the multilayer layered product that laminated each resin layer in order of polypropylene is indicated using polycarbonate resin as a container innermost layer. Thus, the container which consists of a multilayer layered product which used polycarbonate resin for the innermost layer and allotted the ethylene vinyl alcohol copolymer layer as an interlayer via the polypropylene resin layer, It excels also in the preservability of the grade contents which are the points that the flavor nature of contents is not spoiled and penetration invasion of oxygen from the container outside can be prevented.

[0005]However, in the container formed from such a conventional multilayer layered product. Once a small amount of oxygen generated after restoration from the oxygen evolution substance contained in the oxygen contained from the basis in oxygen thru/or contents mixed when being filled up with contents or contents carries out restoration seal, it is unremovable, In cases, such as carrying out long-term storage of the contents filling container, in order to remain in a container, Oxidize gradually by a small amount of oxygen into which contents this remain, or the color and flavor of contents are changed by concertante performance operation with active oxygen and oxygen which are contained in packing, such as foodstuffs, or when extreme, contents are deteriorated, and it is generated also when impairing the flavor.

[0006]In order to prevent the evil by such remains oxygen, depending on the mode of the foodstuffs with which it is this filled up, for example. The bag etc. into which the oxygen absorbent was put are put in a container with foodstuffs, or when insertion of such a bag etc. is difficult, the layer containing an oxygen absorbent is made to intervene in the layer of the

laminated material which constitutes a container, for example, and the method of making the oxygen which remains in this container by this absorb, etc. are proposed thru/or enforced.

[0007]However, in the case of the former, depending on the kind of contents, and a mode, it may be [that the application is difficult thru/or] impossible, and when it is the latter, the following problems arise. Namely, the oxygen absorbent blended with the above-mentioned oxygen absorbent contained layer, The thing of powder thru/or particle state the metal powder which generally has reduction nature, a reducing compound, the polymeric material which has a polyhydric phenol core, etc. by most. The surface thru/or the interface of the layer cannot but turn into a smooth side thoroughly, but the layer (for example, resin layer) which blended this oxygen absorbent cannot but serve as a field which has detailed countless unevenness, when particles, such as this powder, come up and appear in the surface.

[0008]For this reason, when fabricating the multilayer layered product which has this oxygen absorbent contained layer, for example this layer is made into an interlayer. A detailed opening is produced in the interface between two-layer [adjoining], the adhesive strength of both layers becomes insufficient, and also when pasting up with adhesives etc., adhesives do not fully permeate a detailed unevenness portion.

[0009]By the method of fully pressing a layered product, in order to avoid such imperfect adhesion on the other hand, when the adhesion improved more is attained, this unevenness is transferred by both the layers that adjoined, the adhesion interface of both adjacent layers is countered, and also the inconvenience in which this unevenness appears even in the field side is produced.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention persons came to complete the container with which many technical problems of all, such as this, were solved by making a container form using the multilayer layered product of the specific lamination shown below, as a result of repeating research wholeheartedly that many problems which the container which consists of a layered product of the conventional multilayer lamination described above should be solved.

[0011]Therefore, since the purpose of this invention is excellent also in the absorption performance of the oxygen which is excellent in the barrier property to the oxygen penetration from the container outside, and remains inside a container, there is in providing the multilayer plastic container which was extremely excellent in the preservability of foodstuffs etc.

[0012]Other purposes of this invention are to provide the multilayer plastic container by which shift adhesion in the container internal surface of the color of the adsorption in the container wall of the flavor of restoration contents, the coloring matter of contents, etc. was prevented.

[0013]Another purpose of this invention does not have inconvenience, such as interlaminar peeling etc. of the multilayer layered product which forms a container, and is excellent in mechanical characteristics, such as tensile strength and shock-resistant intensity, and is excellent in heat resistance and hot water resistance, and is to provide the possible multilayer plastic container of pasteurization, such as retort sterilization processing.

[0014]Since the container is formed using the multilayer plastic laminating object excellent in the moldability, another purpose of this invention has little thickness unevenness of layered product each class at the time of forming of a container, and the thickness ratio of composition each class is again to provide a uniform multilayer plastic container as much as possible in each part of a container.

[0015]

[Means for Solving the Problem]Thermoplastics in which lamination from a container internal surface to an outside surface comprises (A) carbonic ester repeating unit according to this invention, Thermoplastics which comprises a carboxylate repeating unit, A layer of at least one sort of thermoplastics chosen from thermoplastics which consists of a copolymer of a monomer and alpha olefin which have thermoplastics and cyclic olefin structure which were acquired by the polymerization of a monomer which has cyclic olefin structure, 0.5% or less of olefin system resin at least (B) A 10-micrometer-thick layer, [water absorption measured by ASTM D570] 20

** and an oxygen permeability coefficient in 0%RH by below 10^{-12} $\frac{\text{cc-cm}^2}{\text{sec-cmHg}}$ (C) And a layer of a resin composition which blended an oxygen absorbent with gas barrier nature resin whose amount of water adsorption in 20 ** and 100%RH is 0.5% or more, And (D) Multilayer plastic container excellent in preservability, wherein water absorption measured by ASTM D570 comprises a layered product which comprises 0.5% or less of olefin system resin layer. It *****.

[0016]According to this invention, it is (A). Thermoplastics which comprises a carbonic ester repeating unit, Thermoplastics which comprises a carboxylate repeating unit, A layer of at least one sort of thermoplastics chosen from thermoplastics which consists of a copolymer of a monomer and alpha olefin which have thermoplastics and cyclic olefin structure which were acquired by the polymerization of a monomer which has cyclic olefin structure, 0.5% or less of olefin system resin at least (B) A 10-micrometer-thick layer, [water absorption measured by ASTM D570] (C-1) A layer of a thermoplastic resin composition which blended an oxygen absorbent, 20 ** and an oxygen permeability coefficient in 0%RH by below 10^{-12} $\frac{\text{cc-cm}^2}{\text{sec-cmHg}}$ (C-2) And a layer of gas barrier nature resin whose amount of water adsorption in 20 ** and 100%RH is 0.5% or more, And (D) A multilayer plastic container excellent in preservability, wherein water absorption measured by ASTM D570 comprises a layered product which comprises 0.5% or less of olefin system resin layer is provided.

[0017]A layer system of a multilayer plastic laminating object which constitutes the container a container of the 1st mode of this invention, Thermoplastics which consists of carbonic ester, such as polycarbonate and polyethylene terephthalate, thru/or a carboxylate repeating unit, Or a layer of thermoplastics, such as copolymer resin etc. of a monomer and an alpha olefin which have alicycle fellows system resin thru/or cyclic olefin structure acquired by the polymerization of a monomer which has cyclic olefin structure, is used as an innermost layer (A) and (a layer which touches contents directly), Water absorption to this A layer (B) with a thickness of not less than 10 micrometers of olefin system resin below a specific value, for example, polypropylene resin, An oxygen absorbent. Water absorption of a layer (C) of a resin composition, polypropylene resin, etc. which blended an oxygen absorbent with blended gas barrier nature resin, for example, an ethylene vinyl alcohol copolymer of specific copolymerization composition, is a thing of a layer system which laminated a layer (D) of olefin system resin below a specific value in this order.

[0018]In a layered product of this mode of this invention, an innermost layer (A) is a layer which consists of said specific resin, prevents adsorption shift of a flavor ingredient of contents and a pigment component, and carries out an operation which collateralizes preservation of the flavor nature of contents, such as foodstuffs, or a color tone.

[0019]An olefin system resin layer (B) which is the 1st interlayer, Carry out an operation which prevents that moisture invades from the inner layer side to the 2nd interlayer (C) who is a layer of hydrophobic resin and is a next layer, and. Surface unevenness of the (C) layer surface (interface) which originates in oxygen absorbent particles blended with this 2nd interlayer (C), and is produced unescapable is absorbed in this layer (B), and surface unevenness also plays a role of what is called a cushion layer kept from attaining to even an adhesion interface with other layers (A), for example, an innermost layer, and the (B) layer.

[0020]A next layer, i.e., a gas barrier nature resin layer which contains an oxygen absorbent which is the 2nd interlayer, oxygen, for example, oxygen mixed on the occasion of restoration of contents, which oxygen gas which invades from the outer layer side is prevented absorbed, and remains inside a container, and oxygen contained from a basis in contents — or, An operation which absorbs a small amount of oxygen, such as oxygen generated after restoration from an oxygen evolution substance contained in contents, is also done so.

[0021]It prevents invasion of moisture from the outside, and an olefin system resin layer (D) which is an outer layer carries out an operation which absorbs surface (interface) unevenness of the (C) layer, and it is smooth and it forms a good container outside surface of appearance.

[0022]A layer system of a layered product which constitutes the container a container of the 2nd mode of this invention to said innermost layer (A) and said 1st interlayer (B) as the 2nd

interlayer, It is a thing of structure which has arranged two-layer [of a layer (C-1) of a thermoplastic presentation resin composition which blended an oxygen absorbent, and a layer (C-2) of gas barrier nature resin], and laminated a layer (D) of olefin system resin in this order at these.

[0023]Each layered product which constitutes a container of these 1st and 2nd modes of this invention, (A layer which carries out an operation which all prevent invasion of oxygen and absorbs oxygen, i.e., the (C) layer, C-1), and layer (C-2) of a polypropylene resin layer are comparatively flexible, And that the both sides are covered by a hydrophobic resin layer with low water absorption in the feature. Can deter a fall of gas barrier performance by moisture invading into gas barrier nature resin layers, such as an ethylene vinyl alcohol copolymer, and this resin layer absorbing moisture by this lamination, and. Inconvenience, such as degradation etc. of appearance properties by transfer of unevenness to a fall of interlaminar bonding strength which originates in surface unevenness of an oxygen absorbent compounded resin constituent layer based on blending an oxygen absorbent of particle state, an outer layer, and a inner layer side, is avoidable.

[0024]Even if it faces fabricating a container from this layered product, in the case of a resin layer which contains an oxygen absorbent, and the 2nd mode of this invention, A gas barrier layer etc. which adjoin this oxygen absorbent compounded resin layer are extended by partial target more than needed, and become thin, thickness of a layer does not become uniform, thickness nonuniformity is not produced, it has a uniform homogeneous thickness ratio between each class, and a container excellent in appearance shape can be fabricated.

[0025]

[Embodiment of the Invention]The resin layer (A) which constitutes the inner surface of the multilayer plastic container of this invention is formed with the thermoplastics which comprises carbonic ester thru/or a carboxylate repeating unit, or said alicycle fellows system cyclic olefin resin.

[0026]As resin used for this (A) layer, specifically, The hydrophilic thermoplastic resin which consists of carbonic ester repeating units, such as polycarbonate resin, Polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyhexamethylene terephthalate, Poly (1,4-cyclohexane dimethylene) terephthalate, polyethylene terephthalate / isophthalate copolyester, Thermoplastics which consists of carboxylate repeating units, such as polybutylene terephthalate / isophthalate copolyester, polyethylene terephthalate / horse mackerel peat copolyester, polyethylene terephthalate / sebacate copolyester, or screw cyclo [2.2.1]Screw cyclo 2, such as hept 2-ene - A hept ene derivative, tetracyclo [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] Tetracyclo 3-dodecen derivatives, such as-3-dodecen, hexacyclo [6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}] Hexacyclo 4-heptadecene derivatives, such as-4-heptadecene, an octacyclo 5-docosene derivative, The resin which consists of a copolymer of the resin which consists of a polymer of alicycle fellows monoolefins, such as a heptacyclo 5-eicosen derivative, thru/or these alicycle fellows olefins, and alpha olefins, such as ethylene, propylene, a butene, and a hexene, is used. Also among these, the copolymer resin of polycarbonate, polyethylene terephthalate, screw cyclo, a tetracyclo unsaturated compound and ethylene, and propylene is preferred.

[0027]As resin which constitutes the (B) layer which is the 1st interlayer, although 0.5% or less of hydrophobic olefin system resin is used, the water absorption measured by ASTM D570, Since this resin layer is what plays a role of a cushion layer to the (C) layer thru/or (C-1) layer which is a next layer as already mentioned above, It is rich in shape imitation nature, and has impact-absorption nature, elasticity, and a good adhesive property with the adjoining layer, and it is preferred that it is what has the intensity beyond a ** grade in itself.

[0028]As such resin, specifically Low density polyethylene, straight-chain-shape low density polyethylene, Polyolefine thru/or olefine copolymers, such as polypropylene and an ethylene propylene copolymer, Elasticity VCM/PVC system resin, an ethylene-vinyl acetate copolymer, thermoplastic styrene butadiene styrene block copolymer, A thermoplastic styrene isoprene styrene copolymer, low density or straight-chain-shape low density polyethylene / ethylene vinyl alcohol copolymer mixed material, acid denaturation polyolefine eye OOMA, etc. can be

mentioned.

[0029]The resin used for this (B) layer of this invention also among these has with a density of 0.94 or less preferred polyolefin resin, and straight-chain-shape low density polyethylene, polypropylene, an ethylene propylene copolymer, or acid modified polyolefin resin is especially preferred. Especially the thing that has a melt flow rate in the range of 0.1 thru/or 25 from a viewpoint of thermoforming nature is preferred.

[0030]In order to fully attain the above mentioned cushion function, it is required for the thickness to be not less than 10 micrometers, and change it a little as suitable thickness with the kind of oxygen absorbent powder blended with an oxygen absorbent compounded resin layer, particle diameter, loadings, etc., but a ** (B) layer. 15 micrometers thru/or 30 micrometers are preferred 10 thru/or 50 micrometers especially preferably.

[0031]Next, as resin which constitutes the (C) layer which is the 2nd interlayer, Gas barrier nature resin whose amount of water adsorption in 20 ** and 100%RH 20 ** and the oxygen permeability coefficient in 0%RH (relative humidity) are below 10^{-12} cc-cm² and sec-cmHg, and is 0.5% or more is used, More specifically, an ethylene vinyl alcohol copolymer, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyamide system resin, etc. can be illustrated as such resin.

[0032]Although all the oxygen absorbents currently conventionally used for this kind of use can be used as an oxygen absorbent blended with these resin, For example, the metal powder which has reduction nature as the suitable example, for example, reducing iron, Reducing zinc, a reducing tin powder; metal lower order oxide, for example, ferrous oxide, a tri-iron tetraoxide; what used kinds, such as reducing metallic compounds, for example, cementite, silicon iron, iron carbonyl, and ferrous hydroxide, or the combined thing as the main ingredients is mentioned. These can be used if needed, combining them also with hydroxide of an alkaline metal and alkaline-earth metals, carbonate, sulfite salt, thiosulfate salt, the third phosphate, organic acid salt, a halogenide and also activated carbon, activated alumina, the activated clay, zeolite, and an auxiliary agent like diatomaceous earth. It is mentioned, the high molecular compound which has polyhydric phenol else in a skeleton as an oxygen absorbent, for example, polyhydric phenol content phenol aldehyde resin etc., such as this, etc.

[0033]Ascorbic acid which is water soluble matter, erythorbic acid, tocopherol, these salts, etc. can be used conveniently. Also among these oxygen uptake nature substances, reducing iron and especially an ascorbic acid system compound are preferred.

[0034]As for especially these oxygen absorbents, it is preferred that mean particle diameter generally has 50 micrometers or less of particle diameter of 30 micrometers or less. As for especially an oxygen absorbent, it is preferred to blend with the above-mentioned resin at 10 thru/or 70% of the weight of a rate 1 thru/or 200% of the weight.

[0035]As resin used for the layer in the layered product of said 2nd mode of this invention (C-1), The oxygen absorbent used by this invention can be blended, and an oxygen absorbent can be made to distribute thru/or contain as much as possible homogeneously by kneading and the other methods, And it is not what will be limited especially if it is thermoplastics which has the flexibility in which laminate molding with other layers is possible, Various thermoplastics, for example, polyethylene, polypropylene, polybutene, Olefin system resin, such as an ethylene propylene copolymer and a propylene butene copolymer, Blended composite resin of olefin system resin, such as this, polyvinyl chloride, A polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, an ethylene-vinyl acetate copolymer, Vinyl system resin, such as an ethylene vinyl alcohol copolymer, poly(meta) acrylic acid resin, Polyamide system resin, such as acrylic acid series (meta) resin, such as denaturation acrylic acid resin, and nylon, Thermoplastics, those modified resin, a resin blend thing, etc. of saturated polyester system resin, such as polycarbonate resin, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polyethylene terephthalate isophthalate, polysulfone, and others can be used.

[0036]When using olefin system resin among the thermoplastics used for these (C-1) layers, the same thing as the olefin system resin used in the aforementioned (B) layer may be used, and it is effective in the adhesion between both layers becoming very good in this case.

[0037]Polyolefin resin and hydrophilic resin, for example, polyvinyl alcohol resin, A blended resin

constituent with ethylene vinyl alcohol resin, acrylic acid series (meta) resin, polyamide system resin, etc. can also be used conveniently, The layer which consists of such a resin composition (C-1) can hold more moisture in a resin layer, and can demonstrate the function of an oxygen absorbent more effectively.

[0038]As a layer in the layered product of this mode (C-2), the same thing as the gas barrier resin used for the (C) layer in the layered product of said 1st mode can be used.

[0039]Although the water absorption measured based on ASTM D570 is 0.5% or less of thing, the olefin system resin used for the olefin system resin layer (D) which forms the outside surface of the layered product which constitutes the container of the 1st and 2nd modes of this invention, As such resin, specifically, for example Low -, inside -, polyethylene of high-density, Isotactic polypropylene, a propylene ethylenic copolymer, Olefin system resin, such as the polybutene 1, an ethylene propylene copolymer, an ethylene butene-1 copolymer, a PIROPIREN butene-1 copolymer, and an ethylene propylene butene-1 copolymer, etc. can be mentioned.

[0040]Not less than 115 ** polyolefin resin has the preferred melting point also among these. These resin may be colored by paints etc. if needed. As paints blended, white pigments, such as a white titanium pigment, benzidine yellow, Green system paints, such as blue pigments, such as red pigments, such as yellow, such as Hansa Yellow and Chrome Vermilion, orange system paints, the red ocher rookie red C, and brilliant carmine, Prussian blue, and copper phthalocyanine blue, and Phthalocyanine Green, etc. can be illustrated.

[0041]The thickness of each class of the layered product which constitutes the container of this invention, Although not limited [especially] except for the thickness of the (B) layer which is said 1st interlayer being not less than 10 micrometers, as a suitable mode, In the case of the layered product of the 1st mode of this invention, the thickness of each class, (A) It is 5 thru/or 30 micrometers : 10 thru/or 500 micrometers : 10 thru/or 200 micrometers; 30 thru/or 500 micrometers respectively in order of a layer, the (B) layer, the (C) layer, and the (D) layer, It is preferred that it is in the range of 10 thru/or 25 micrometers; 15 thru/or 350 micrometers; 20 thru/or 150 micrometers : 50 thru/or 350 micrometers in above order especially.

[0042]In the case of the layered product of the 2nd mode of this invention, the (A) layer, the (B) layer, a layer (C-1), (C-2) It is 5 thru/or 30 micrometers : 10 thru/or 500 micrometers : 10 thru/or 250 micrometers; 10 thru/or 200 micrometers; 30 thru/or 500 micrometers respectively in order of a layer and the (D) layer, It is preferred that it is in the range of 10 thru/or 25 micrometers; 15 thru/or 350 micrometers; 20 thru/or 200 micrometers : 20 thru/or 150 micrometers : 50 thru/or 350 micrometers in above order especially.

[0043]Although it is also possible to carry out direct lamination of each class, of course, lamination of these each class, Although adhesion lamination may be carried out using the suitable adhesives according to each class, it is publicly known in itself, for example, acid denaturation polyolefin system adhesives, polyurethane adhesive, acrylic adhesives, polyvinyl-acetal system adhesives, etc. can be illustrated as adhesives, Acid denaturation polyolefin system adhesives etc. are used for adhesion between each class which consists of inner polyolefin system resin, such as this, and polyurethane adhesive etc. are suitably used for adhesion with ester system resin.

[0044]As long as the layered product of the lamination which it is not limited and was mentioned above is produced, can manufacture especially the manufacturing method of the layered product of this invention by a publicly known method in itself, but. For example, the method of carrying out co-extrusion molding of the glue line resin with a multilayer extrusion machine [each resin thru/or a resin composition, and if needed] for (A) thru/or the (D) layer of this invention, The lamination layer sheet to (B) thru/or the (D) layer can be created by multilayer co-extrusion, and the method of sticking to this by pressure via adhesives, the (A) layer, for example, the polycarbonate film layer, of an innermost layer, etc. can be illustrated.

[0045]As a method of producing a container from the above-mentioned layered product material of this invention, It is possible for a publicly known method to be used in itself, for example, to use arbitrary molding-containers methods, such as the method of carrying out press forming of the layered product, and using as a cup container, the method of using as a closed-end cup by draw forming, and a pouch shape container by heat sealing the circumference of a laminated film

[0046]

[Example]Based on an example, this invention is explained still more concretely below.

example [] -- the oxygen permeability coefficient in 120 ** and 0%RH -- 4×10^{-14} $\frac{\text{cc-cm}^3}{\text{cmHg} \cdot \text{sec}}$ -- and the ethylene-vinylalcohol copolymer (Kuraray Eval F; ethylene content % of 32 mol.) whose amount of water adsorption in 20 ** and 100%RH is 4.8% The saponification degree 99.6 mol % pellet and the iron system deoxidant with a mean particle diameter of 20 micrometers were mixed with the batch type high-speed impeller type mixer (Henschel mixer). The mixing ratio was performed so that a deoxidant might be 30% of the weight.

[0047]Subsequently, this mixture was pelletized in the pelletizer which comprises an extrusion machine / a strand die / a blower cooler / a cutter which builds in the diameter screw of 50 mm. The ethylene-vinylalcohol copolymer and deoxidant mixture (E0) which pelletized [above-mentioned] are made into an interlayer, A melt index uses polypropylene (PP) of 0.5g / 10min (230 **) as an inside-and-outside layer, Symmetry three-sort the five-layer sheet in which the melt index used maleic anhydride denaturation PP (ADH) of 1.0g /, and 10min as the adhesives layer (0.8 total mm in thickness.) percentage PP/ADH/EO/ADH/PP=33/1/11/1/33 -- the diameter inside-and-outside layer extrusion machine of 50mm / diameter adhesives extrusion machine of 32mm / 32mm -- it fabricated with the multilayered sheet extrusion molding apparatus which comprises a path interlayer extrusion machine / a feed block / a T-die / a cooling roller / a sheet taking over machine.

[0048]Subsequently, urethane system adhesives were used for the inner layer side, the 15-micrometer-thick polycarbonate film was laminated, and the cure was performed for 50 ** and three days. The obtained above-mentioned extrusion sheet was fabricated with the vacuum forming machine after heating at about 190 ** to the with 40 mm in height, the caliber of 65 mm, and a content volume of 105 ml cup like container. Heat sealing was performed in the web material which is filled up with 2 ml of distilled water, and consists this cup of aluminum foil/PP in a nitrogen atmosphere. 120 ** and thermal sterilization for 30 minutes were performed in this container. It saved by 30 ** and 80%RH after sterilization, and the oxygen density in a container after fixed time was measured with the gas chromatograph device (GC).

[0049]As a contrast article, do not blend a deoxidant into an ethylene-vinylalcohol copolymer, and also The same sheet as the above (contrast article 1), The sheet (contrast article 3) which does not blend the same sheet (contrast article 2) and deoxidant as the above except that a polycarbonate film is not laminated, and does not laminate a polycarbonate film further, either was created. Urethane application was used and the 15-micrometer-thick polycarbonate film was pasted up on the EO side of what carried out sheet forming of the seat constitution so that it might be set to EO/ADH/PP=11/1/33 (contrast article 4). About the laminated film on which the polycarbonate film was pasted up among these sample laminated films, the peel strength between the adhesion interfaces of a polycarbonate film and said extrusion laminating sheet was measured using the tensile test machine.

[0050]These sheets were measured also about the cup which performed shaping, restoration, seal, and thermal sterilization similarly. The result was described in Table 1. It was filled up with 90g of precooked curry of the commercial item, and the degree of coloring of the container wall part after one-month preservation was judged by 30 ** and 80%RH about what performed seal and heat sterilization. The judgment evaluated the wall surface coloring degree after rinsing and wiping off waterdrop through a filter paper after removing contents. Oxygen barrier property, an adhesive property, and the coloring nature of this invention article were good so that more clearly than a result.

[0051]

[Table 1]

結果（容器内酸素濃度及び着色性）							
実施例 1	初期	殺菌 直後	1 ヶ月	2 ヶ月	3 ヶ月	着色度* 判定	接着力** kg/15mm 幅
発明品 1	0.05	0.05	0.23	0.25	0.29	○	>1.0
対照品 1	0.05	0.27	1.91	3.00	3.48	○	>1.0
対照品 2	0.05	0.06	0.23	0.28	0.35	X	—
対照品 3	0.05	0.29	1.98	3.02	3.58	X	—
対照品 4	0.05	0.06	0.24	0.27	0.30	○	0.15

* Degree of coloring; O — With no coloring Those with X coloring ** Adhesive strength between a polycarbonate film / extrusion sheet[0052]Example The oxygen permeability coefficient in 220

** and 0%RH is more than 5×10^{-11} cc-cm³ and sec-cmHg, and the amount of water adsorption in 20 ** and 100%RH is 0.5% or less, In polypropylene (PP) of 0.5g / 10min (230 **), the melt index (MI) mixed the iron system deoxidant whose mean particle diameter is 20 micrometers with the batch type high-speed impeller type mixer (Henschel mixer) so that it might become at 30wt%.

Subsequently, it pelletized in the pelletizer of Example 1. the deoxidant combination PP (PPO) pelletized [above-mentioned] — the first interlayer and an ethylene-vinylalcohol copolymer (ethylene content % of 32 mol.) Make degree % of 99.6 mol of saponification (E) into the second interlayer, and MI sets an inside-and-outside layer to PP of 0.6g / 10min further, A PPO layer and E layer, The four-sort six-layer sheet (lamination; 0.8 total mm in thickness and a class thickness ratio the inner layer side PP₁/PPO/ADH/E/ADH/PP1=10/20/1/10/1/40) which used the maleic anhydride denaturation PP (ADH) of Example 1 as an adhesives layer between E layer and an outer layer is created, On inner layer side PP₁ of this sheet, urethane system adhesives were used and the 15-micrometer-thick polycarbonate film was laminated like Example 1.

Subsequently, a deoxidant is not blended into the same PP layer as Example 1, and also it is the same as this invention article of Example 2 (a thick potato). [PP by the side of a inner layer] What (contrast article 7) does not blend the same thing (contrast article 6) and deoxidant as this invention article of Example 2 except that the contrast article 5 and a polycarbonate film are not laminated, and does not laminate a polycarbonate film, either, The thing of

PPO/ADH/E/ADH/PP=20/1/10/1/40 is created at the time of sheet manufacture, What laminated and carried out the polycarbonate film on the PPO layer using urethane application (contrast article 8) was each created, and it measured also about the cup which performed shaping, restoration, seal, and heat sterilization like Example 1. Although it was the same composition as this invention article of Example 2, evaluation same about what laminated the 12-micrometer-thick polyethylene terephthalate film instead of the polycarbonate film (this invention article 3) was performed. The result was described in Table 2. this invention article showed the performance excellent in oxygen uptake nature, appearance, and an adhesive property.

[0053]

[Table 2]

結果（容器内酸素濃度、着色性、接着強度）							
実施例 2	初期	殺菌直後	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	着色度* 判定	接着力** kg/15mm 幅
発明品 2	0.05	0.05	0.29	0.32	0.36	○	>1.0
発明品 3	0.05	0.05	0.28	0.32	0.35	○	>1.0
対照品 5	0.05	0.28	1.85	3.10	3.56	○	>1.0
対照品 6	0.05	0.06	0.27	0.31	0.36	X	—
対照品 7	0.05	0.28	1.97	3.00	3.60	X	—
対照品 8	0.05	0.06	0.27	0.30	0.33	○	0.20

* Degree of coloring; O — With no coloring Those with X coloring ** Adhesive strength between a polycarbonate film / extrusion sheet[0054]Example The oxygen permeability coefficient in 320

** and 0%RH is more than 5×10^{-11} cc-cm³ and sec-cmHg, and the amount of water adsorption in 20 ** and 100%RH is 0.5% or less, It mixed with the batch type high-speed impeller type mixer

(Henschel mixer) so that a melt index (MI) might be 30wt% to propylene (PP) of 0.5g / 10min (230 **) about an iron system deoxidant with a mean particle diameter of 20 micrometers.

Subsequently, it pelletized in the pelletizer of Example 1. Subsequently, it pelletized in the pelletizer of Example 1. making this resin into the first interlayer (PPO) — an innermost layer —

boiling-water-resistance polycarbonate resin (PC.) Teijin Chemicals, the pan light K-1300, the second interlayer — the oxygen permeability coefficient in 20 ** and 0%RH — 4×10^{-14} cc-cm³ and sec-cmHg — and the ethylene-vinylalcohol copolymer (E) (ethylene content % of 32 mol.) whose

amount of water adsorption in 20 ** and 100%RH is 4.8% A melt index (MI) uses saponification degree 99.6 mol % resin and an innermost layer as polypropylene (PP) of 0.5g / 10min (230 **), Six sorts of seven layers (total thickness; lamination-C/ADH1 [0.8 mm

and]/PPO/ADH/E/ADH/PP=1/1/8/1/6/1/18) using the acid denaturation PP (ADH1, ADOMA 5050) as bonding resin which served as the cushion layer between the first interlayer and a PC layer were created. The cup was fabricated like Example 1, restoration, seal, and thermal sterilization were performed, and the result with a good place which evaluated the oxygen density change in a container, coloring nature, and appearance was shown.

[0055]Example The same seat constitution as four Examples 2 and the thing which set thickness of inner PP1 of PP1/PPO/ADH/E/ADH/PP2 (ADH is acid modified polyolefin resin) to 0.5, 10, and 20 or 30 micrometers are created, The adhesive strength of PC/PP1 interface of what laminated the surface roughness (Ra) and the PC film of PP1 using urethane system adhesives was measured. The result was described in Table 3. The result of Table 3 shows that this invention article shows good performance.

[0056]

[Table 3]

		PP1層厚み	R a *	接着強度**
実施例 4	対照品 9	0 (μm)	3. 5	0. 1 5
	対照品 1 0	5	2. 9	0. 4 0
	本発明品 4	1 0	2. 5	>1. 0
	本発明品 5	2 0	1. 7	>1. 0
	本発明品 6	3 0	1. 4	>1. 0

* Ra : surface roughness (arithmetical mean deviation of profile)

** adhesive strength : kg/15mm width PC/PP1 interface[0057]Example Although 5 seat constitution was the same as that of Example 2, thickness created the sheet of 1/PPO/ADH/E/ADH/PP=2/15/1/10/1/30 for the particle diameter of the oxygen absorbent blended with an interlayer about 0.6 mmPP using an 80 micro thing and a 30-micro thing. Urethane system adhesives were used on PP1 and the 15-micrometer-thick PET film was laminated. The contrast article in which what uses the absorbent of the diameter of 30 micrometer which is this invention article is more than 1.0 kg/15mm width, and used the thing of the diameter of 80 micrometer is 0.45 kg/15mm width, and the adhesive strength of the adhesion interface (PET/PP1) is excellent in this invention article.

[0058]Example It is tetracyclo about six innermost layers (A). 4,4,0, [1, 1] The sheet of the same lamination as Example 2 except having changed the next layer (B) to the ethylene propylene system copolymer (TAFUMAA made from Mitsui Petrochemistry) to the cyclic polyolefin copolymer (product APL[made from Mitsui Petrochemistry]-6509) which is a copolymer of α -3-dodecen derivative and ethylene. It produced by multilayer extrusion. This sheet was fabricated like Example 1, it was considered as the container, restoration, seal, and heat sterilization were performed like Example 1, and the performance was evaluated. The oxygen density in a container and the adhesive strength (between cyclic polyolefin ethylene propylene system copolymers) arrival chromaticity were good as a result of evaluation.

[0059]

[Effect of the Invention]According to this invention, the layered product which constitutes a container turns to the outside surface side from the inner surface side, The thermoplastics which consists of carbonic ester thru/or a carboxylate repeating unit, Or the layer (A) of alicycle fellows olefin thermoplastics, the cushion layer (B) which water absorption becomes from 0.5% or less of olefin system resin, The layer (C-1) and gas barrier nature resin layer (C-2) of a thermoplastic resin composition which blended the layer (C) thru/or oxygen absorbent of the resin composition which blended the oxygen absorbent with gas barrier nature resin, And since water absorption is what consists of 0.5% or less of olefin system resin layer (D), adhesion between each class is strong that it is good and in intensity, and is excellent in heat resistance and hot water resistance, and can retort, and it excels in the barrier property to the oxygen penetration from the outside, and the absorptivity of remaining oxygen in a container.

[0060]And since the tapetum is formed by specific resin layers, such as a layer etc. of the thermoplastics which consists of carbonic ester thru/or a carboxylate repeating unit, or alicycle fellows olefin thermoplastics. The shift to the container wall side of colors, such as coloring matter of restoration contents, is prevented, and remarkable several effects of controlling adsorption to container walls, such as a flavor of contents, are done so, and the hermetic container which was extremely excellent in the preservability of restoration contents is provided.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-239909

(43)公開日 平成9年(1997)9月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	H
1/02			1/02	
27/32			27/32	Z
27/36			27/36	
	1 0 2			1 0 2
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平8-52920	(71)出願人	393018613 岸本 昭 神奈川県横浜市金沢区釜利谷東3丁目28番 6号
(22)出願日	平成8年(1996)3月11日	(72)発明者	小山 正泰 神奈川県逗子市小坪1-2-7
		(72)発明者	大塚 義昭 東京都新宿区早稲田南町9
		(74)代理人	弁理士 鈴木 郁男

(54)【発明の名称】 保存性に優れた多層プラスチック容器

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 酸素遮断性、酸素の吸収性に優れ、内容物のフレーバーの内壁への吸着、色素等色の内壁への移行が防止され、高温殺菌の可能な多層プラスチック容器を提供する。

【解決手段】 容器層構成が

A 炭酸エステル反復単位から成る熱可塑性樹脂、カルボン酸エステル反復単位から成る熱可塑性樹脂、環状オレフィン構造を有するモノマーの重合により得られた熱可塑性樹脂及び環状オレフィン構造を有するモノマーと α -オレフィンとの共重合体からなる熱可塑性樹脂より選ばれた熱可塑性樹脂の層

B 吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂層

C 酸素透過係数が 10^{-12} cc \cdot cm² \cdot sec \cdot cmHg以下で水分吸着量が0.5%以上であるガスバリアー性樹脂に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物の層

D 吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂層から成る積層体で多層プラスチック容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 容器内面から外面への層構成が、

(A) 炭酸エステル反復単位から成る熱可塑性樹脂、カルボン酸エステル反復単位から成る熱可塑性樹脂、環状オレフィン構造を有するモノマーの重合により得られた熱可塑性樹脂及び環状オレフィン構造を有するモノマーと α -オレフィンとの共重合体からなる熱可塑性樹脂より選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂の層、

(B) ASTM D570で測定した吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂の少なくとも厚さ10 μ mの層、

(C) 20℃及び0%RHでの酸素透過係数が 10^{-12} cc \cdot cm 2 \cdot sec \cdot cmHg以下で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリアー性樹脂に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物の層、及び

(D) ASTM D570で測定した吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂層から成る積層体で構成されていることを特徴とする保存性に優れた多層プラスチック容器。

【請求項2】 前記熱可塑性樹脂層(A)がポリカーボネート樹脂よりなる請求項1記載の多層プラスチック容器。

【請求項3】 前記熱可塑性樹脂層(A)がポリエチレンテレフタレート樹脂よりなる請求項1記載の多層プラスチック容器。

【請求項4】 前記熱可塑性樹脂層(A)が脂環族オレフィン重合体からなる熱可塑性樹脂乃至脂環族オレフィンと α -オレフィンとの共重合体からなる熱可塑性樹脂よりなる請求項1記載の多層プラスチック容器。

【請求項5】 前記オレフィン系樹脂層(B)が密度0.94以下、メルトフローレート0.1乃至25g/10minの範囲にあるポリオレフィン樹脂よりなる請求項1記載の多層プラスチック容器。

【請求項6】 前記樹脂層(B)がポリプロピレンである請求項5記載の多層プラスチック容器。

【請求項7】 前記酸素吸収剤配合ガスバリアー性樹脂層(C)の樹脂成分がエチレン・ビニルアルコール共重合体であり、酸素吸収剤が平均粒径50 μ m以下の還元性鉄粉である請求項1記載の多層プラスチック容器。

【請求項8】 容器内面から外面への層構成が、

(A) 炭酸エステル反復単位から成る熱可塑性樹脂、カルボン酸エステル反復単位から成る熱可塑性樹脂、環状オレフィン構造を有するモノマーの重合により得られた熱可塑性樹脂及び環状オレフィン構造を有するモノマーと α -オレフィンとの共重合体からなる熱可塑性樹脂より選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂の層、

(B) ASTM D570で測定した吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂の少なくとも厚さ10 μ mの層、

(C-1) 酸素吸収剤を配合した熱可塑性樹脂組成物

の層、

(C-2) 20℃及び0%RHでの酸素透過係数が 10^{-12} cc \cdot cm 2 \cdot sec \cdot cmHg以下で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリアー性樹脂の層、及び

(D) ASTM D570で測定した吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂層から成る積層体で構成されていることを特徴とする保存性に優れた多層プラスチック容器。

【請求項9】 前記熱可塑性樹脂層(A)がポリカーボネート樹脂よりなる請求項8記載の多層プラスチック容器。

【請求項10】 前記熱可塑性樹脂層(A)がポリエチレンテレフタレート樹脂よりなる請求項8記載の多層プラスチック容器。

【請求項11】 前記熱可塑性樹脂層(A)が脂環族オレフィン重合体からなる熱可塑性樹脂乃至脂環族オレフィンと α -オレフィンとの共重合体からなる熱可塑性樹脂よりなる請求項8記載の多層プラスチック容器。

【請求項12】 前記オレフィン系樹脂層(B)が密度0.94以下、メルトフローレート0.1乃至25g/10minの範囲にあるポリオレフィン樹脂よりなる請求項8記載の多層プラスチック容器。

【請求項13】 前記樹脂層(B)がポリプロピレンである請求項12記載の多層プラスチック容器。

【請求項14】 前記酸素吸収剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の層(C-1)がオレフィン系樹脂に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物よりなる層である請求項8記載の多層プラスチック容器。

【請求項15】 前記(C-1)層のオレフィン系樹脂が前記(B)層を構成するオレフィン系樹脂と同種の樹脂である請求項14記載の多層プラスチック容器。

【請求項16】 前記(C-1)層がオレフィン系樹脂と吸水性物質とのブレンド物に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物よりなる層である請求項8記載の多層プラスチック容器。

【請求項17】 前記(C-1)層が20℃及び0%RHでの酸素透過係数が 10^{-12} cc \cdot cm 2 \cdot sec \cdot cmHg以下で且つ20℃及び100%RHでの水分吸収量が0.5%以上であるガスバリアー性熱可塑性樹脂に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物よりなる層である請求項8記載の多層プラスチック容器。

【請求項18】 前記酸素吸収剤配合樹脂組成物(C-1)に配合される酸素吸収剤が平均粒径50 μ m以下の還元鉄粉であり、ガスバリアー性樹脂層(C-2)がエチレン・ビニルアルコール共重合体からなる請求項7記載の多層プラスチック容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は内容物保存性に優れ

た多層プラスチック容器に関し、より詳細には、容器外部側からの酸素透過の遮断性、及び容器内部に残存する酸素の吸収性に優れていると共に、充填内容物のフレーバーの容器内壁への吸着、内容物の色素等色の容器内壁への移行が防止され、且つ耐熱及び耐熱水性に優れ、高温殺菌の可能な多層プラスチック容器に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラスチックを用いた保存容器としては、ガスバリアー層としてエチレン・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン共重合体を用い、その両側にポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン

10

を積層したものが多く用いられている。
【0003】しかしながら、充填内容物と接触する最内層にポリオレフィン樹脂が用いられた容器は、この最内層樹脂のポリオレフィンが内容物のフレーバーを吸着したり、樹脂層の臭気成分が内容物に移行したり、更に内容物の色素が該層に移行したりする等の不都合を生じ、ポリオレフィン以外の最内層より成る容器が求められていた。

【0004】このような不都合を回避するための手段もすでにいくつか提案されており、例えば、特開平5-077865公報には、容器最内層としてポリカーボネート樹脂を用い、これにポリプロピレン、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリプロピレンの順で各樹脂層を積層した多層積層体よりなる容器が開示されている。このように最内層にポリカーボネート樹脂を用い、ポリプロピレン樹脂層を介して中間層としてエチレンビニルアルコール共重合体層を配した多層積層体よりなる容器は、内容物のフレーバー性を損ねる事がなく、又容器外部からの酸素の透過侵入を防止できる点である程度内容物の保存性にも優れている。

30

【0005】しかしながら、このような従来の多層積層体から形成された容器では、内容物の充填に際して混入した酸素乃至内容物にもとから含有されていた酸素或いは内容物中に含まれていた酸素発生物質から充填後に発生する少量の酸素等は一旦充填密封した後は除去することが出来ず、容器内に残留するため内容物充填容器を長期間貯蔵する等の場合においては、内容物が該残留する少量の酸素により徐々に酸化されたり、又は食品等の充填物中に含まれている活性酸素と酸素との協奏作用により内容物の色やフレーバーを変化させたり、極端な場合内容物を変質させ、その風味を損なう場合も生ずる。

40

【0006】このような残留酸素による弊害を防止するために、例えば、該充填する食品の態様によっては、酸素吸収剤を入れた袋等を食品と共に容器中入れる、或いはこのような袋等の挿入が困難な場合には、例えば容器を構成する積層材の層中に酸素吸収剤を含有する層を介在させ、これにより該容器中に残存する酸素を吸収させる方法等が提案乃至実施されている。

【0007】しかしながら、前者の場合は、内容物の種

類、態様によっては、その適用が困難乃至不可能な場合があり、又後者の場合は下記のような問題点が生ずる。すなわち上記した酸素吸収剤含有層に配合される酸素吸収剤は、一般に還元性を有する金属粉、還元性化合物、多価フェノール核を有する高分子物質等、粉状乃至粒子状のものが殆どで、該酸素吸収剤を配合した層（例えば樹脂層）はその層の表面乃至界面が完全に平滑面とはならず、該粉末等の粒子が表面に浮き出して表れることにより微細な無数の凹凸を有する面とならざるを得ない。

【0008】このため、該酸素吸収剤含有層を有する多層積層体を成形する際に、例えば該層を中間層とした場合には、隣接する2層との間の界面に微細な空隙を生じ、両層の接着強度が不十分となったり、又接着剤等により接着する場合にも微細凹凸部分に十分に接着剤が浸透しなかったりする。

【0009】又、一方このような不完全な接着を回避するため積層体を十分に押圧する等の方法により、より改善された接着を達成した場合は、隣接した両層に該凹凸が転写され、両隣接層の接着界面に対向する他面側にまで該凹凸が表れたりする不都合を生ずる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、従来の多層層構成の積層体よりなる容器の上記した諸問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記に示す特定層構成の多層積層体を用いて容器を形成させることにより、これ等の諸課題の全てが解決された容器を完成するに至った。

【0011】従って、本発明の目的は、容器外部からの酸素透過に対するバリアー性に優れ、且つ容器内部に残存する酸素の吸収性能にも優れているため食品等の保存性に極めて優れた多層プラスチック容器を提供することにある。

【0012】又、本発明の他の目的は、充填内容物のフレーバーの容器内壁における吸着、及び内容物の色素等の色の容器内壁面への移行付着が防止された多層プラスチック容器を提供することにある。

【0013】更に、本発明の別の目的は、容器を形成する多層積層体の層間剥離等の不都合がなく、引張強度、耐衝撃強度等の機械特性に優れ、且つ、耐熱性、耐熱水性に優れ、レトルト殺菌処理等の高温殺菌の可能な多層プラスチック容器を提供することにある。

【0014】更に又、本発明の別の目的は、成形性に優れた多層プラスチック積層体を用いて容器が形成されているため、容器の加工形成時における積層体各層の厚みむらが少なく、構成各層の厚み比率が容器各部で可及的に均一な多層プラスチック容器を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、容器内面から外面への層構成が、(A) 炭酸エステル反復単位から成る熱可塑性樹脂、カルボン酸エステル反復単位

50

から成る熱可塑性樹脂、環状オレフィン構造を有するモノマーの重合により得られた熱可塑性樹脂及び環状オレフィン構造を有するモノマーと α -オレフィンとの共重合体からなる熱可塑性樹脂より選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂の層、(B) ASTM D570で測定した吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂の少なくとも厚さ10 μ mの層、(C) 20℃及び0%RHでの酸素透過係数が 10^{-12} cc \cdot cm 2 \cdot sec \cdot cmHg以下で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリアー性樹脂に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物の層、及び(D) ASTM D570で測定した吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂層から成る積層体で構成されていることを特徴とする保存性に優れた多層プラスチック容器。が提供される。

【0016】又、本発明によれば、(A) 炭酸エステル反復単位から成る熱可塑性樹脂、カルボン酸エステル反復単位から成る熱可塑性樹脂、環状オレフィン構造を有するモノマーの重合により得られた熱可塑性樹脂及び環状オレフィン構造を有するモノマーと α -オレフィンとの共重合体からなる熱可塑性樹脂より選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂の層、(B) ASTM D570で測定した吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂の少なくとも厚さ10 μ mの層、(C-1) 酸素吸収剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の層、(C-2) 20℃及び0%RHでの酸素透過係数が 10^{-12} cc \cdot cm 2 \cdot sec \cdot cmHg以下で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリアー性樹脂の層、及び(D) ASTM D570で測定した吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂層から成る積層体で構成されていることを特徴とする保存性に優れた多層プラスチック容器が提供される。

【0017】本発明の第1の態様の容器は、その容器を構成する多層プラスチック積層体の層構造が、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等炭酸エステル乃至カルボン酸エステル反復単位からなる熱可塑性樹脂、或いは環状オレフィン構造を有するモノマーの重合により得られた脂環族系樹脂乃至環状オレフィン構造を有するモノマーと α -オレフィンとの共重合体樹脂等の熱可塑性樹脂の層を最内層(A)(内容物と直接接する層)とし、これに吸水率が特定値以下のオレフィン系樹脂例えばポリプロピレン樹脂の厚さ10 μ m以上の層(B)、酸素吸収剤を配合したガスバリアー性樹脂例えば特定共重合組成のエチレン・ビニルアルコール共重合体に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物の層(C)及び例えばポリプロピレン樹脂等の吸水率が特定値以下のオレフィン系樹脂の層(D)をこの順序で積層した層構造のものである。

【0018】本発明のこの態様の積層体において、最内層(A)は、前記特定の樹脂よりなる層で、内容物のフレーバー成分及び色素成分の吸着移行を阻止し、食品等

の内容物のフレーバー性や色調の保存を担保する作用をする。

【0019】第1中間層であるオレフィン系樹脂層(B)は、疎水性樹脂の層であって、次層である第2中間層(C)に内層側から水分が侵入するのを阻止する作用をすると共に、該第2中間層(C)に配合されている酸素吸収剤粒子に基因して不可避免的に生ずる(C)層表面(界面)の表面凹凸をこの層(B)で吸収し、表面凹凸が他層例えば最内層(A)と(B)層との接着界面にまで及ばないようにする、いわゆるクッション層の役割も果たす。

【0020】次層、すなわち、第2中間層である酸素吸収剤が配合されたガスバリアー性樹脂層は、外層側から侵入する酸素ガスを阻止及び吸収すると共に、容器内部に残留する酸素例えば、内容物の充填の際に混入した酸素、内容物にもとから含有されていた酸素、或いは、内容物中に含まれていた酸素発生物質から充填後に発生した酸素等の少量の酸素を吸収する作用をも奏する。

【0021】外層であるオレフィン系樹脂層(D)は、外部からの水分の侵入を阻止すると共に、(C)層の表面(界面)凹凸を吸収する作用をし、平滑で外観の良好な容器外表面を形成する。

【0022】本発明の第2の態様の容器は、その容器を構成する積層体の層構造が、前記最内層(A)、前記第1中間層(B)に、第2中間層として、酸素吸収剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の層(C-1)、ガスバリアー性樹脂の層(C-2)の2層を配置し、これらにオレフィン系樹脂の層(D)をこの順序に積層した構造のものである。

【0023】本発明のこの第1及び第2の態様の容器を構成する各積層体は、いずれも、酸素の侵入を阻止し、又、酸素を吸収する作用をする層、すなわち、(C)層、或いは(C-1)、(C-2)層が、ポリプロピレン樹脂層等比較的柔軟で、且つ吸水率の低い疎水性の樹脂層でその両側を覆われていることが特徴で、この層構成により、エチレンビニルアルコール共重合体等のガスバリアー性樹脂層へ水分が侵入し、該樹脂層が水分を吸収することによるガスバリアー性能の低下を抑止することができると共に、粒子状の酸素吸収剤を配合することに基づく酸素吸収剤配合樹脂組成物層の表面凹凸に基因する層間接着強度の低下、外層、内層面への凹凸の転写による外観特性の劣下等の不都合を回避することができる。

【0024】更に、該積層体から容器を成形するに際しても、酸素吸収剤が配合された樹脂層や、本発明の第2の態様の場合には、該酸素吸収剤配合樹脂層に隣接するガスバリアー層等が局所的に必要以上延ばされて薄くなり、層の厚みが一樣とならず厚みムラを生ずることがなく、一樣均質な各層間厚み比率を有し、外観形状に優れた容器を成形することができる。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の多層プラスチック容器の内面を構成する樹脂層(A)は、炭酸エステル乃至カルボン酸エステル反復単位から成る熱可塑性樹脂又は前記脂環族系環状オレフィン樹脂で形成される。

【0026】この(A)層に用いられる樹脂としては、具体的には、ポリカーボネート樹脂等の炭酸エステル反復単位からなる親水性熱可塑性樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレン)テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレートコポリエステル、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレートコポリエステル、ポリエチレンテレフタレート/アジペートコポリエステル、ポリエチレンテレフタレート/セバケートコポリエステル等のカルボン酸エステル反復単位からなる熱可塑性樹脂、或いは、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等のビスシクロ-2-ヘプトエン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン等のテトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン等のヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体等の脂環族モノオレフィンの重合体よりなる樹脂乃至これらの脂環族オレフィンとエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン等の α -オレフィンとの共重合体よりなる樹脂が用いられる。これらの内でも、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ビスシクロ、テトラシクロ不飽和化合物とエチレン、プロピレンの共重合体樹脂が好適である。

【0027】第1中間層である(B)層を構成する樹脂としては、ASTM D570で測定した吸水率が0.5%以下の疎水性オレフィン系樹脂が用いられるが、すでに前述した通り、この樹脂層は、次層である(C)層乃至(C-1)層に対するクッション層としての役割を果たすものであるため、形状追随性に富み、且つ衝撃吸収性、弾力性及び隣接する層との良好な接着性を有すると共に或程度以上の強度をそれ自体に有しているものであることが好ましい。

【0028】このような樹脂としては、具体的には、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン乃至オレフィン共重合体、軟質塩化ビニル系樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、熱可塑性スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、熱可塑性スチレン・イソブレン・スチレン共重合体、低密度又は直鎖状低密度ポリエチレン/エチレン・ビニルアルコール共重合体ブレンド物、酸変性ポリオレフィンアイオマー等を挙げることが出来る。

【0029】これらの内でも本発明のこの(B)層に用

いる樹脂は、密度0.94以下のポリオレフィン樹脂が好ましく、特に直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体或いは酸変性ポリオレフィン樹脂が好ましい。熱成形性の観点からは、メルトフローレートが0.1乃至25の範囲にあるものが特に好適である。

【0030】該(B)層は、前記したクッション機能を十分に達成するために、その厚みが10 μ m以上あることが必要で、適当な厚さとしては、酸素吸収剤配合樹脂層に配合される酸素吸収剤粉末の種類、粒径、配合量等により若干変動するが、好ましくは、10乃至50 μ m、特に15 μ m乃至30 μ mが好ましい。

【0031】次に、第2中間層である(C)層を構成する樹脂としては、20℃及び0%RH(相対湿度)での酸素透過係数が 10^{-12} cc \cdot cm² \cdot sec \cdot cmHg以下で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリアー性樹脂が用いられ、より具体的には、このような樹脂として、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド系樹脂等を例示することが出来る。

【0032】又、これらの樹脂に配合する酸素吸収剤としては、従来この種の用途に使用されている酸素吸収剤はすべて使用できるが、例えばその適当な例としては、還元性を有する金属粉、例えば還元性鉄、還元性亜鉛、還元性錫粉；金属低位酸化物、例えば酸化第一鉄、四三酸化鉄；還元性金属化合物、例えば、炭化鉄、ケイ素鉄、鉄カルボニル、水酸化第一鉄などの一種又は組合せたものを主成分としたものが挙げられる。これらは必要に応じてアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第三リン酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物、更に活性炭、活性アルミナ、活性白土、ゼオライト、珪藻土のような助剤とも組合せて使用することができる。これ等の他に酸素吸収剤としては多価フェノールを骨格内に有する高分子化合物、例えば多価フェノール含有フェノール・アルデヒド樹脂等が挙げられる。

【0033】又、更に水溶性物質であるアスコルビン酸、エリソルビン酸、トコフェロール類及びこれらの塩類等も好適に使用することが出来る。これらの酸素吸収性物質の内でも、還元性鉄及びアスコルビン酸系化合物が特に好ましい。

【0034】これら酸素吸収剤は、一般に平均粒径が50 μ m以下、特に30 μ m以下の粒径を有することが好ましい。酸素吸収剤は、上記の樹脂に1乃至200重量%、特に10乃至70重量%の割合で配合することが好ましい。

【0035】なお本発明の前記第2の態様の積層体における(C-1)層に用いる樹脂としては、本発明で用いる酸素吸収剤を配合して、混練その他の方法により酸素吸収剤を可及的均質に分散乃至含有させることが出来、

且つ他層との積層成形が可能な可撓性を有する熱可塑性樹脂であれば特に限定されるものでなく、種々の熱可塑性樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体等のオレフィン系樹脂、これ等のオレフィン系樹脂のブレンド組成物樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸樹脂、変性アクリル酸樹脂等の(メタ)アクリル酸系樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート等の飽和ポリエステル系樹脂、ポリスルホン、その他の熱可塑性樹脂やそれらの変性樹脂及び樹脂ブレンド物等を用いることができる。

【0036】これらの(C-1)層に用いる熱可塑性樹脂の内、オレフィン系樹脂を用いる場合は、前記(B)層で用いたオレフィン系樹脂と同じものを用いてもよく、この場合は、両層間の密着性が極めて良好となると

いう効果がある。
【0037】又、ポリオレフィン樹脂と吸水性樹脂例えばポリビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂、ポリアミド系樹脂等とのブレンド樹脂組成物も好適に使用することができ、このような樹脂組成物よりなる(C-1)層は、樹脂層中に水分をより多く保持することが出来、より効果的に酸素吸収剤の機能を発揮させることが出来る。

【0038】又、この態様の積層体における(C-2)層としては、前記第1の態様の積層体における(C)層に用いられるガスバリアー樹脂と同様のものを用いることができる。

【0039】本発明の第1及び第2の態様の容器を構成する積層体の外面を形成するオレフィン系樹脂層(D)に用いられるオレフィン系樹脂は、ASTM D570に基いて測定した吸水率が0.5%以下のものであるが、このような樹脂として具体的には、例えば、低一、中一、高一密度のポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、エチレン・プロピレン・ブテン-1共重合体等のオレフィン系樹脂等を挙げることができる。

【0040】これらの内でも融点が115℃以上のポリオレフィン樹脂が好ましい。またこれらの樹脂は必要に応じて顔料等で着色されていてもよい。配合される顔料としては、チタン白等の白色顔料、ベンジジンエロー、ハンザエロー、クロムバーミリオン等の黄色、橙系顔料、ベンガラルーキレッドC、ブリリアントカーミン等の赤色顔料、紺青、フタロシアニンブルー等の青色顔料、

フタロシアニングリーン等の緑色系顔料等を例示できる。

【0041】本発明の容器を構成する積層体の各層の厚さは、前記第1中間層である(B)層の厚みが10μm以上であることを除いては特に限定されるものではないが、好適な態様として、本発明の第1の態様の積層体の場合、各層の厚さは、(A)層、(B)層、(C)層、(D)層の順に、各々5乃至30μm:10乃至500μm:10乃至200μm:30乃至500μmであり、特に上記の順に10乃至25μm:15乃至350μm:20乃至150μm:50乃至350μmの範囲にあることが好ましい。

【0042】又、本発明の第2の態様の積層体の場合、(A)層、(B)層、(C-1)層、(C-2)層、(D)層の順に、各々5乃至30μm:10乃至500μm:10乃至250μm:10乃至200μm:30乃至500μmであり、特に上記の順に10乃至25μm:15乃至350μm:20乃至200μm:20乃至150μm:50乃至350μmの範囲にあることが好ましい。

【0043】これらの各層の積層は、各層を直接積層することも勿論可能であるが、各層に応じた適当な接着剤を用いて接着積層してもよく、接着剤としては、それ自体公知の例えば酸変性ポリオレフィン系接着剤、ポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、ポリビニルアセタール系接着剤、等を例示できるが、これ等内ポリオレフィン系樹脂よりなる各層間の接着には酸変性ポリオレフィン系接着剤等がエステル系樹脂との接着にはポリウレタン系接着剤等が好適に使用される。

【0044】本発明の積層体の製造方法は、特に限定されるものではなく上述した層構成の積層体が作製される限りにおいてそれ自体公知の方法で製造が可能であるが、例えば、本発明の(A)乃至(D)層の各樹脂乃至樹脂組成物及び必要に応じて接着層樹脂を多層押出機により共押出成形する方法や、多層共押出で(B)乃至(D)層までの積層シートを作成し、これに最内層の(A)層、例えばポリカーボネートフィルム層を接着剤を介して圧着する方法等を例示することができる。

【0045】本発明の上記積層体材料から容器を作製する方法としては、それ自体公知の方法が用いられ、例えば、積層体をプレス成形してカップ容器とする方法、絞り成形により有底カップとする方法、積層フィルムの周辺をヒートシールすることによるパウチ形状容器等任意の容器成形法を用いることが可能である。

【0046】

【実施例】以下実施例に基づき本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $4 \times 10^{-14} \text{ cc} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ で且つ20℃及び100%RHでの水分吸

着量が4.8%のエチレンービニルアルコール共重合体（クラレエパールF；エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%）ペレットと平均粒径20 μ mの鉄系脱酸素剤をバッチ式高速攪拌翼型混合機（ヘンシエルミキサー）にて混合した。混合割合は脱酸素剤が30重量%になるように行った。

【0047】ついでこの混合物を50mm径スクリューを内蔵する押出機／ストランドダイ／ブロー冷却機／カッターで構成されるペレタイザーにてペレット化した。上記ペレット化したエチレンービニルアルコール共重合体と脱酸素剤混合物（EO）を中間層とし、メルトインデックスが0.5g/10min（230℃）のポリプロピレン（PP）を内外層とし、メルトインデックスが1.0g/10minの無水マレイン酸変性PP（ADH）を接着剤層とした対称3種5層シート（全厚み0.8mm、構成比PP/ADH/EO/ADH/PP=33/1/11/1/33）を50mm径内外層押出機／32mm径接着剤押出機／32mm径中間層押出機／フィードブロック／ターダイ／冷却ロール／シート引取機で構成される多層シート押出成形装置で成形した。

【0048】次いで内層側にウレタン系接着剤を用いて厚さ15 μ mのポリカーボネートフィルムを積層し50℃、3日間キュアを行った。得られた上記押出シートを約190℃に加熱後、真空成形機にて高さ40mm、口径65mm、内容積105mlのカップ状容器に成形した。このカップを窒素雰囲気中にて、蒸留水2mlを充填し、アルミ箔／PPからなるシート材にて加熱シールを行った。本容器に、120℃、30分間の熱殺菌を行った＊

＊た。殺菌後、30℃、80%RHで保存し、一定期間後の容器内酸素濃度をガスクロマトグラフ装置（GC）で測定した。

【0049】又、対照品として、エチレンービニルアルコール共重合体中に脱酸素剤を配合しない他は前記と同様のシート（対照品1）、ポリカーボネートフィルムを積層しない他は前記と同様のシート（対照品2）及び脱酸素剤を配合せず更にポリカーボネートフィルムをも積層しないシート（対照品3）を作成した。又、シート構成をEO/ADH/PP=11/1/33になるようにシート成形したもののEO側にウレタン接着剤を用いて厚さ15 μ mのポリカーボネートフィルムを接着した（対照品4）。これらの試料積層フィルムの内、ポリカーボネートフィルムを接着した積層フィルムについては引張試験器を用いてポリカーボネートフィルムと前記押出積層シートとの接着界面間の剥離強度を測定した。

【0050】これらのシートを同様に成形、充填、密封、熱殺菌を行ったカップについても測定を行った。結果を表1に記した。又、市販品の調理済みカレーを90g充填し、密封、加熱殺菌を行ったものについて、30℃、80%RHで1ヶ月保存後の容器内壁部の着色度を判定した。判定は内容物を除去後、水洗し濾紙で水滴を拭き取った後の壁面着色度合いを評価した。結果より明らかなように本発明品は酸素バリア性、接着性、着色性ともに良好であった。

【0051】

【表1】

結果（容器内酸素濃度及び着色性）							
実施例1	初期	殺菌直後	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	着色度* 判定	接着力** kg/15mm 幅
発明品1	0.05	0.05	0.23	0.25	0.29	○	>1.0
対照品1	0.05	0.27	1.91	3.00	3.48	○	>1.0
対照品2	0.05	0.06	0.23	0.28	0.35	X	—
対照品3	0.05	0.29	1.98	3.02	3.58	X	—
対照品4	0.05	0.06	0.24	0.27	0.30	○	0.15

* 着色度：○…着色無し X着色有り

** ポリカーボネイトフィルム／押出シート間の接着力

【0052】実施例 2

20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $5 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以上で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以下であり、メルトインデックス（MI）が0.5g/10min（230℃）のポリプロピレン（PP）に平均粒径が20 μ mの鉄系脱酸素剤を30wt%になるようにバッチ式高速攪拌翼型混合機（ヘンシエルミキサー）にて混合した。ついで実施例1のペ

レタイザーにてペレット化した。上記ペレット化した脱酸素剤配合PP（PPO）を第一の中間層、エチレンービニルアルコール共重合体（エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%）（E）を第二の中間層とし、更に、内外層をMIが0.6g/10minのPPとし、PPO層とE層、E層と外層の間には実施例1の無水マレイン酸変性PP（ADH）を接着剤層として用いた4種6層シート（層構成；全厚み0.8mm、各層厚

み比は内層側よりPP₁/PPO/ADH/E/ADH/PP₁=10/20/1/10/1/40)を作成し、更に、このシートの内層側PP₁上に、厚さ15μmのポリカーボネートフィルムをウレタン系接着剤を用いて実施例1と同様に積層した。次いで実施例1と同様のPP層中に脱酸素剤を配合しない他は実施例2の本発明品と同じもの(内層側のPPが厚いもの、対照品5)、ポリカーボネートフィルムを積層しない他は実施例2の本発明品と同じもの(対照品6)及び脱酸素剤を配合せずポリカーボネートフィルムをも積層しないもの(対照品7)、又、シート製造時にPPO/ADH/E/ADH/PP=20/1/10/1/40のものを作成し、ウレタン接着剤を用いてPPO*

*層上にポリカーボネートフィルムを積層したもの(対照品8)、を各作成し、実施例1と同様に成形、充填、密封、加熱殺菌を行ったカップについても測定を行った。更に、実施例2の本発明品と同様な構成であるが、ポリカーボネートフィルムの代わりに厚さ12μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを積層したもの(本発明品3)について同様の評価を行った。結果を表2に記した。本発明品は酸素吸収性、外観、接着性共に優れた性能を示した。

10 【0053】

【表2】

結果(容器内酸素濃度、着色性、接着強度)							
実施例2	初期	殺菌直後	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	着色度* 判定	接着力** kg/15mm 幅
発明品2	0.05	0.05	0.29	0.32	0.36	○	>1.0
発明品3	0.05	0.05	0.28	0.32	0.35	○	>1.0
対照品5	0.05	0.28	1.85	3.10	3.56	○	>1.0
対照品6	0.05	0.06	0.27	0.31	0.36	X	—
対照品7	0.05	0.28	1.97	3.00	3.60	X	—
対照品8	0.05	0.06	0.27	0.30	0.33	○	0.20

* 着色度; ○…着色無し X着色有り

** ポリカーボネイトフィルム/押出シート間の接着力

【0054】実施例 3

20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $5 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以上で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以下であり、メルトインデックス(MI)が0.5g/10min(230℃)のプロピレン(PP)に平均粒径20μmの鉄系脱酸素剤を30wt%になるようにパッチ式高速攪拌翼型混合機(ヘンシエルミキサー)にて混合した。次いで実施例1のベレタイザーにてベレット化した。ついで実施例1のベレタイザーにてベレット化した。この樹脂を第一の中間層(PPO)とし、最内層を耐沸騰水性ポリカーボネイト樹脂(PC、帝人化成、バンライトK-1300)、第二の中間層を20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $4 \times 10^{-14} \text{cc} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が4.8%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(E)(エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%)樹脂、最内層をメルトインデックス(MI)が0.5g/10min(230℃)のポリプロピレン(PP)とし、第一の中間層とPC層の間に

30

40

クッション層を兼ねた接着用樹脂として酸変性PP(A DH1、アドマー 5050)を用いた6種7層(総厚み;0.8mm、層構成;PC/ADH1/PPO/ADH/E/ADH/PP=1/1/8/1/6/1/18)を作成した。実施例1と同様にカップを成形し、充填、密封、熱殺菌を行い、容器内酸素濃度変化、着色性、外観を評価したところ良好な結果が示された。

【0055】実施例 4

実施例2と同様なシート構成、PP₁/PPO/ADH/E/ADH/PP₂(ADHは酸変性ポリオレフィン樹脂)の内PP₁の厚さを0.5, 10, 20, 30μmにしたものを作成し、PP₁の表面粗度(Ra)及びPCフィルムをウレタン系接着剤を用いて積層したもののPC/PP₁界面の接着強度を測定した。結果を表3に記した。表3の結果から本発明品は良好な性能を示す事が判る。

【0056】

【表3】

		PP1層厚み	Ra*	接着強度**
実施例4	対照品9	0 (μm)	3.5	0.15
	対照品10	5	2.9	0.40
	本発明品4	10	2.5	>1.0
	本発明品5	20	1.7	>1.0
	本発明品6	30	1.4	>1.0

* Ra: 表面粗度 (中心線平均粗さ)

** 接着強度: Kq/15mm幅 PC/PP1界面

【0057】実施例 5

シート構成は実施例2と同様であるが中間層に配合する酸素吸収剤の粒径を80μのもの30μのものを使用して厚みが約0.6mmPP1/PPO/ADH/E/ADH/PP=2/15/1/10/1/30のシートを作成した。PP1上にウレタン系接着剤を用いて厚さ15μmのPETフィルムを積層した。接着界面(PET/PP1)の接着強度は本発明品である30μm径の吸収剤を使用したものが1.0Kq/15mm幅以上であり80μm径のものを使用した対照品が0.45Kq/15mm幅であり、本発明品が優れている。

【0058】実施例 6

最内層(A)をテトラシクロ〔4, 4, 0, 1, 1〕-3-ドデセン誘導体とエチレンとの共重合体である環状ポリオレフィン共重合体(三井石油化学(株)製APL-6509)に次層(B)をエチレン・プロピレン系共重合体(三井石油化学(株)製タフマーA)に替えた以外は実施例2と同様の層構成のシートを多層押出により作製した。このシートを実施例1と同様に成形して容器とし、実施例1と同様に充填、密封、加熱殺菌を行い性能を評価した。評価の結果、容器内酸素濃度、接着力(環状ポリオレフィンエチレンプロピレン系共重合体 * 間)着色度共に良好であった。

* 間)着色度共に良好であった。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、容器を構成する積層体とその内面側から外面側に向けて、炭酸エステル乃至カルボン酸エステル反復単位からなる熱可塑性樹脂、又は脂環族オレフィン熱可塑性樹脂の層(A)、吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂よりなるクッション層(B)、ガスバリアー性樹脂に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物の層(C)乃至酸素吸収剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の層(C-1)とガスバリアー性樹脂層(C-2)、及び吸水率が0.5%以下のオレフィン系樹脂層(D)からなるものであるため、各層間の密着が良好で強度的に強く、且つ耐熱性、耐熱水性に優れレトルト処理が可能であると共に外部からの酸素透過に対するバリアー性、容器内残存酸素の吸収性に優れている。

【0060】しかも内面層が炭酸エステル乃至カルボン酸エステル反復単位からなる熱可塑性樹脂、又は脂環族オレフィン熱可塑性樹脂の層等、特定の樹脂層で形成されているため、充填内容物の色素等色の容器壁面への移行が防止され、且つ内容物のフレーバー等の容器内壁への吸着を抑制されるという顕著な諸効果を奏し、充填内容物の保存性に極めて優れた密封容器が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

B65D 1/09
81/24

識別記号

庁内整理番号

F I

B65D 81/24
1/00

技術表示箇所

D
B